



1c879 U.S. PTO
10/085514
02/28/02

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 10 437.5

Anmeldetag: 05. März 2001

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten
durch Umsetzung von Carbonsäuren mit
Isocyanaten, die nach diesem Verfahren
hergestellten Produkte und deren Verwendung in
Polyurethankunststoffen

IPC: C 08 G, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Januar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Jerofsky

Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Isocyanaten, die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte und deren Verwendung in Polyurethankunststoffen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acylharnstoff-, Biuret-, Amid- und/oder Anhydrid-Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten sowie Gemische hiervon, die so hergestellten Produkte sowie deren Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen, insbesondere als Vernetzer für Lackbindemittel mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen.

10

15

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyisocyanate aus aliphatischen Isocyanaten können insbesondere Verwendung finden als Härter für die Herstellung von Polyurethan(PUR)-Lacken für lichtechte Anwendungen, so genannten DD-Lacksystemen.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf der Reaktion von Carbonsäuren mit Isocyanaten unter Entweichen von CO_2 , wobei für eine rasche Reaktion zu farblosen Produkten ein Katalysator anwesend ist. Bei diesem Verfahren entstehen durch die Reaktion der Carbonsäuren mit Isocyanaten zunächst Amide, die dann durch Reaktion mit einer weiteren Isocyanat Gruppe so genannte Acylharnstoffe bilden.

25

30

Die Reaktion von Isocyanaten mit Carbonsäuren zählt zu den bislang wenig untersuchten Reaktionstypen. In einigen Veröffentlichungen (z.B. P. Babusiaux, R. Longeray, J. Dreux, *Liebigs Ann. Chem.* 1976, (3), 487, A. H. M. Schotmann, W. J. Mijs, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* 1992, 111, 88, DE-A 2 436 740 und die in dieser Arbeit zitierte Literatur) ist die Bildung von Acylharnstoff Gruppen aufweisenden Isocyanat Polyadditionsprodukten beschrieben. Die Kondensationsreaktion von Isocyanaten mit Carbonsäuren wurde ebenfalls von I. S. Blagbrough, N. E. Mackenzie, C. Ortiz A. und I. Scott (*Tetrahedron Lett.* 1986, 27(11), 1251) untersucht.

Die Herstellung von Acylharnstoffen durch die Reaktion von Amiden mit Isocyanaten ist vereinzelt beschrieben worden, z.B. J. T. Micich (*J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, 59(2), 92-4) schildert die Synthese von Acylharnstoffen, die durch die Reaktion von
5 Carbonsäureamiden mit Isocyanaten gewonnen werden.

Die Deutsche Auslegeschrift DE-A 1 230 778 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von acylierten Harnstoff Polyisocyanaten. Hierbei wird von Monocarbonsäuren ausgegangen, die in großer Verdünnung zu einem sehr großen Überschuss der jeweiligen
10 Diisocyanat Komponente hinzugegeben werden. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die hohen Reaktionstemperaturen (ca. 130-140°C) und die lange Zugabezeit der Monocarbonsäure zum Isocyanat, die ca. 5 Stunden beträgt. Zur Herstellung von Polyisocyanaten, die für Anwendungen im lacktechnischen Bereich geeignet sein sollen, sind die aufgeführten Verfahren ungeeignet, da eine Gelbfärbung der
15 Produkte, die auf die hohen Reaktionstemperaturen zurückzuführen ist, stets auftritt.

In der EP-A 0 624 170 wird ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen mit Amid-Gruppen beschrieben. Dabei werden aliphatische und aromatische Polyisocyanate mit mehrfunktionellen Carbonsäuren (mindestens Dicarbonsäuren) und Poly-
20 alkoholen zu Kunststoffen umgesetzt. Als Katalysatoren finden tertiäre Amine wie aminosubstituierte Pyridine und/oder N-substituierte Imidazole Anwendung. Über die Selektivitäten dieser Reaktion bzw. Nebenreaktionen wird keine Aussage gemacht. Bei den erhaltenen Produkten handelt es sich um gelb gefärbte Schaumstoffe. Es ist davon auszugehen, dass bei diesem Verfahren der Katalysator einen Einfluss
25 auf die (gelbe) Farbe des entstandenen Produktes hat. Besonders basische tertiäre Amine, Amidine und Imidazole, sind leicht oxidierbar und können bei längeren Reaktionszeiten zu einer Gelbfärbung des Reaktionsansatzes führen.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass nur die Reaktion von Carbonsäuren mit Isocyanaten mit dem Ziel, Schaumstoffe zu erzeugen, zu farblosen Produkten führt. Ansonsten wurden keine Bedingungen gefunden, die farblose oder
30

kaum gefärbte lichtechte Polyisocyanate durch Führung der Reaktion bei niedrigen Temperaturen und technisch realisierbaren Reaktionszeiten liefern.

5 Somit konnte der Fachmann keiner der oben genannten Veröffentlichungen irgendeinen konkreten Hinweis darauf entnehmen, wie ein Katalysator für die Bildung unter CO₂-Abscheidung hergestellter Umsetzungsprodukte von Isocyanaten mit Carbonsäure Gruppen beschaffen sein sollte, um zu farblosen Produkten zu gelangen.

10 Es ist also die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu finden, das durch Umsetzung der Reaktion von Isocyanaten mit Carbonsäuren zu farblosen, nicht verschäumten Produkten wie Polyisocyanaten führt.

15 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch die Verwendung eines geeigneten Katalysators und der geeigneten Reaktionsbedingungen die Reaktionstemperaturen und/oder die Reaktionsdauer für die Reaktion von Carbonsäuren mit Isocyanaten deutlich gesenkt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, dass aliphatische Isocyanate der Formel (I)

20



in welcher

25 R für einen n-wertigen geradkettigen oder verzweigten oder cycloaliphatischen Rest mit 4 bis 30 C-Atomen, einen aromatischen Rest mit 6 bis 24 C-Atomen steht und

n für die Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht,

30

mit aliphatischen und/oder aromatischen Carbonsäuren in Gegenwart eines Metallsalzkatalysators im Temperaturbereich von 20 bis 220°C umgesetzt werden.

5 Durch verminderte Nebenreaktionen im erfindungsgemäßen Verfahren werden licht-
echte Produkte mit einer Farbzahl von < 120 [Apha] erhalten. Die Umsetzung wird in
Richtung von Polyisocyanaten hin gelenkt. Somit wird es möglich, die Bildung von
Nebenprodukten wie z.B. eines Carbonsäure Anhydrids aus der Carbonsäure bzw.
damit korrespondierend eines parallel entstehenden Harnstoffs (durch Einwirken des
bei der Anhydrid Bildung entstehenden Reaktionswassers auf Isocyanatgruppen)
10 zugunsten der gewünschten Produkte zurückzudrängen. Allerdings kann das nach
dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Polyisocyanat einen geringen Prozent-
satz an Carbonsäure-(Poly)-anhydrid aufweisen, das im Laufe der Reaktion entsteht.
Ebenso kann es durch die thermische Belastung des Isocyanates in untergeordnetem
Maße zur Bildung von Uretidionen und Biureten kommen.

15 Als Nebenprodukte der erfindungsgemäßen Umsetzung von Carbonsäuren mit Iso-
cyanaten in Gegenwart der erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren kann es
auch zur Bildung von Carbonsäure Anhydriden kommen. In untergeordnetem Maß
wird auch die Bildung von Isocyanuraten beobachtet.

20 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein neuer Zugang zu hochfunktionalen
Polyisocyanaten aus einfachen Bausteinen wie monomeren Isocyanaten und mono-
meren Carbonsäuren geschaffen.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Isocyanat der Formel (I) mit einer
aliphatischen Carbonsäure umgesetzt. Dabei liegt üblicherweise die Isocyanat Kom-
ponente im Überschuss vor. Zur Verbesserung der Löslichkeit der Carbonsäure kann
zusätzlich ein Lösungsmittel zugegeben werden.

30 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Katalysator zugegeben, der die Reaktion
des Isocyanats mit der Carbonsäure unter Kohlendioxidentwicklung beschleunigt.

Man lässt üblicherweise so lange miteinander reagieren, bis die Carbonsäure verbraucht ist und das entstandene Amid mit weiterem Isocyanat u.a. zum gewünschten Acylharnstoff abreagiert ist. Nach Ende der Reaktion wird die Reaktionsmischung von monomerem Isocyanat durch Dünnschichtdestillation befreit. Die entstandenen Polyisocyanate bzw. Polyisocyanat Gemische, die neben dem Polyisocyanat noch Anhydride, Biurete, Isocyanurate und Harnstoffe aufweisen können, haben je nach den gewählten Reaktionsbedingungen und Ausgangsstoffen günstige Eigenschaften als Härter für lichtechte Polyisocyanate.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich prinzipiell aromatische und aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren. Auch multifunktionelle Carbonsäuren können für das Verfahren verwendet werden. Geeignet sind z.B. aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren, die offenkettig oder cyclisch sein können. Geeignete Säuren sind z.B. Essigsäure oder andere offenkettige aliphatische Carbonsäuren, die auch Substituenten an der C-Kette oder weitere Funktionalitäten wie z.B. Ethergruppen aufweisen können sowie Säuren mit cycloaliphatischen Substituenten wie z.B. Cyclohexancarbonsäure, Perhydronaphthalincarbonsäure oder aromatische Monocarbonsäuren wie z.B. Benzoesäure. Es können auch ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure oder auch Zimtsäure in das Verfahren eingesetzt werden. Ebenfalls für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind offenkettige difunktionale aliphatische Carbonsäuren wie z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure oder Eicosandisäure oder auch ungeradzahlige aliphatische Dicarbonsäuren sowie auch cyclisch substituierte Dicarbonsäuren wie z.B. Cyclohexandicarbonsäure. Es können auch aromatische Dicarbonsäuren wie z.B. Phthalsäuren Verwendung finden. Ebenfalls geeignet sind aliphatische Carbonsäuren, die eine zusätzliche Aminofunktionalität tragen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden aliphatische Dicarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C_3 bis C_{20} eingesetzt, besonders bevorzugt sind Adipinsäure, Azelainsäure sowie Dodecandisäure (z.B. α,ω Dodecandicarbonsäure).

Die geeigneten Mono-, Di- oder mehrfach funktionellen Carbonsäuren können einzeln oder als Mischung für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine binäre oder auch ternäre Mischung von Dicarbonsäuren mit einer Kettenlänge von C_3 bis C_{20} eingesetzt im Verhältnis von 0,1:1 bis 1:0,1 für binäre Mischungen und 0,1:0,1:1 bis 0,1:0,1 für ternäre Mischungen. Besonders bevorzugt werden Azelainsäure und Adipinsäure in einem Verhältnis von 1:3 eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Carbonsäure bzw. die Carbonsäuremischung zu einem Isocyanat hinzugegeben. Hierbei kann es sich um praktisch jedes aliphatische oder aromatische Isocyanat oder eine Mischung hieraus handeln. Geeignet sind Mono-, Di- oder auch trifunktionale Isocyanate, die zwischen den Isocyanatgruppen C-Ketten unterschiedlicher Länge aufweisen können. Prinzipiell geeignet sind Butandiisocyanat (BDI), Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat (HDI), 3-Isocyanatomethyl-1,8-diisocyanatooktan (Triisocyanatononan, TIN), cyclische Systeme wie 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) (Desmodur W, H_{12} MDI), 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) sowie ω,ω' -Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan (H_6 XDI), wobei diese nur beispielhaft zu verstehen sind. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein offenkettiges aliphatisches Diisocyanat mit einer C-Kettenlänge von C_4 bis C_6 wie z.B. Butanisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), ein aliphatisches Diisocyanat, das über eine Isophoronstruktur verfügt (IPDI, Isophorondiisocyanat) oder ein aliphatisches Diisocyanat, das über Cyclohexanstruktureinheiten verfügt (Methylendicyclohexyldiisocyanat, H_{12} MDI, Handelsname Desmodur W), eingesetzt. Bevorzugt als trifunktionales Isocyanat ist die Verwendung von Triisocyanatononan (TIN).

Die Zudosierung der Carbonsäure bzw. des Gemisches von Carbonsäuren kann in fester Form erfolgen oder nach Lösen derselben in einem geeigneten Lösungsmittel. Für die Lösung der Carbonsäure bzw. des Gemisches von Carbonsäuren kommen prinzipiell alle Lösungsmittel in Frage, die die Carbonsäuren bzw. das Carbonsäuregemisch lösen. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind z.B. Tetrahydrofuran und

Ethylenglycoldimethylether oder auch andere Ester sowie Triethylphosphat, wobei diese Lösungsmittel nur beispielhaft zu verstehen sind. Die Menge des eingesetzten Lösungsmittels orientiert sich an der Löslichkeit der Carbonsäure bzw. des Carbonsäuregemisches in diesem Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform des

5 erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Carbonsäure bzw. das Carbonsäuregemisch 10 bis 80 gew.-%ig in dem Lösungsmittel gelöst, besonders bevorzugt ist eine 20 bis 40 gew.-%ige Lösung.

Die Reaktion kann mit oder ohne zusätzliches Reaktionsmedium durchgeführt werden. Geeignete Reaktionsmedien sind z.B. hochsiedende aromatische Lösungsmittel wie Chlorbenzol oder Dichlorbenzol oder hochsiedende Ether, wobei diese nur beispielhaft zu verstehen sind. In einer bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktion in Gegenwart eines chemisch indifferenten Lösungsmittels durchgeführt. Ein solches geeignetes Lösungsmittel ist z.B. Triethyl-

10 phosphat oder andere Phosphorsäureester. Die Menge des eingesetzten Co-Lösungsmittels ist beliebig. Sie kann von 1 Gew.-%. bis zu mehreren hundert Gew.-% der eingesetzten Carbonsäuren betragen und wird nach der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit oder hinsichtlich der gewünschten Zusammensetzung des entstehenden Polyisocyanats ausgewählt.

20 Die Menge der entstehenden Nebenprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens hängt u.a. von der Menge und der Natur des eingesetzten Lösungsmittels zur Lösung der Carbonsäure bzw. des Carbonsäuregemisches ab.

25 Die Zugabe der Carbonsäure bzw. des Carbonsäuregemische zur Reaktionslösung kann bei Raumtemperatur oder auch bei höherer Temperatur bis zu 150°C erfolgen. Bevorzugt ist ein Temperatur Intervall von 0°C bis 100°C, besonders bevorzugt wird in einem Temperaturintervall von 20°C bis 70°C gearbeitet.

Das Lösungsmittel kann nach durchgeführter Reaktion aus dem Reaktionsansatz durch Erhitzen oder zusätzliches Vakuum je nach verwendetem Lösungsmittel entfernt werden.

- 5 Durch die Wahl des Katalysators kann die Reaktion von Carbonsäuren mit Isocyanaten sehr deutlich beschleunigt werden.

10 Geeignete Katalysatoren im Sinne der Erfindung sind (Metall)salze von Elementen der 1., 2. und 3. Hauptgruppe, der 2. und 3. Nebengruppe des Periodensystems nach Mendelewjew sowie Salze der Lanthaniden z.B. Butyl-pyridinium-tetrafluoroborat, Aluminiumacetylacetonat, Natriumchlorid, Aluminiumtriethylat, Butyl-pyridinium-hexafluorophosphat, Methyl-butyl-imidazolium-tetrafluoroborat, DBTL (Dibutylzinn-dilaureat), Methyl-butyl-imidazolium-butylsulfonat, Aluminiumtriethylat, Bismut-(III)-2-ethylhexanoat, Lithiumhexafluorophosphat, Cäsiummethylsulfonat, Kaliumtriflat, Methyl-butyl-imidazolium-hexafluorophosphat, Bismut-(III)-acetat, Natriummethylsulfonat, Zink 2-ethylhexanoat, Bismut-(III)-neodecanoat, Pyridiniumtriflat, Lithiumtetrafluoroborat, Natriumtriflat, Bismut-(III)-acetat, Lithiumchlorid, Lithiumperchlorat, Zinktriflat, Lithiumtriflat, Calciumphosphat, Calciumchlorid, Scandium-(III)-trifluormethansulfonat, Calciumchlorid, Scandium-(III)-acetat hydrate, Magnesiumacetylacetonat, Calcium bis-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionat), Calciumperchlorat, Calciumstearat, Lanthan-(III)-acetat hydrate, Magnesium n-propoxid, Magnesiumchlorid, Magnesium 2,4-pentan-dionat, Magnesiumtrifluormethylsulfonat, Magnesiumperchlorat, Ytterbium-(III)-trifluormethylsulfonat, Magnesiumstearat, wobei diese nur beispielhaft zu verstehen sind.

25

Die als Katalysator bekannten Aminbasen zur Beschleunigung der Reaktion von Carbonsäuren mit Isocyanaten zeigen den Nachteil, dass bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen eine leichte Vergilbung des Produktes eintreten kann. Vorgenannte Reaktionsbeschleuniger sind z.B. Triethylamin, DBU (Diazabicycloundecen) sowie DBN (Diazabicyclononen).

30

Bevorzugte Katalysatoren für die Umsetzung von cyclischen Isocyanaten mit aliphatischen Carbonsäuren sind Aluminumtriethylat, DBTL (Dibutylzinndilaureat, Bismut-(III)-acetat, Natriumtriflat, Kaliumtriflat, Triethylamin, Lithiumtriflat, Zink 2-ethyl hexanoat, Calciumperchlorat, Calciumstearat, Magnesiumstearat und Magnesiumperchlorat. Besonders bevorzugt als Katalysatoren sind Salze von Elementen der 2. Hauptgruppe des Periodensystems.

Bevorzugt für die Reaktion von cyclischen aliphatischen Carbonsäuren mit aliphatischen Isocyanaten sind z.B. Butyl-pyridinium-tetrafluoroborat, Bismut-(III)-acetat, Triethylamin, DBTL (Dibutylzinndilaureat), DBU (Diazabicycloundecen), Zink 2-ethylhexanoat, Zinn-(II)-laurat, Aluminumtriethylat, Natriumtriflat, Kaliumtriflat, Lithiumtriflat, Calciumchlorid, Ytterbium trifluoromethylsulfonat, Calciumperchlorat, Calciumstearat, Magnesiumstearat und Magnesiumperchlorat. Besonders bevorzugt sind Salze der Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe sowie der Lanthanoiden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach Zugabe der Carbonsäure bzw. des Carbonsäuregemischs des Isocyanats oder umgekehrt und in Gegenwart des Katalysators gerührt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Danach wird auf eine höhere Temperatur erhitzt. Die Wahl der Reaktionstemperatur ist allgemein unkritisch, wobei bei zu hohen Temperaturen eine Gelbfärbung des Polyisocyanats beobachtet wird. Geeignet sind Temperaturen von 20°C bis 220°C. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Temperatur von 80°C bis 150°C eingestellt, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform von 100°C bis 140°C. Im Gegensatz zu bekannten Reaktionen, die nicht in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden, kommt es im katalysierten Fall auch bei höheren Temperaturen zu einer deutlich geringeren Verfärbung des Reaktionsansatzes.

Die Reaktionsdauer wird im allgemeinen durch den gewünschten Grad der Funktionalität der Reaktionsprodukte, d.h. überwiegend der Bildung von Polyisocyanaten auf der Basis von Acylharnstoffen, bestimmt. Typischerweise führen längere Reak-

tionszeiten zu einem höheren Maß an Funktionalität. Die Bestimmung des NCO-Werts der Reaktionsmischung bietet einen Hinweis auf die Funktionalität der Mischung, wobei jedoch andere Faktoren wie die Bildung von Carbonsäure Anhydriden einen nicht zutreffenden (d.h. zu hohen) NCO-Wert vortäuschen können. Nach Erreichen des gewünschten NCO-Wertes wird die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen.

10 Nach Ende der Reaktion wird die Reaktionsmischung über einen Dünnschichtverdampfer von monomerem Isocyanat befreit. Dabei wird die Dünnschichtung bevorzugt in einem Temperaturbereich von 100 bis 180°C bei geeignetem Vakuum durchgeführt, besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich von 120 bis 160°C.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Umsetzungsprodukte (Polyisocyanate).

Ein weiterer Gegenstand ist auch die Verwendung dieser Produkte zur Herstellung von Bindemitteln für Polyurethanlacke.

Beispiele**Beispiel 1**

5 Es werden 1411,2 g Hexamethylen-diisocyanat, 54 mg Magnesiumtrifluorsulfonat sowie jeweils 150 mg Ionol und Tinuvin 770 in einem 2 l Dreihalskolben vorgelegt. Zu dieser Mischung werden 51,15 g Adipinsäure und 21,96 g Azelainsäure, beide gelöst in 282 g Triethylphosphat über einen Zeitraum von 30 min hinzugegeben. Die Temperatur bei der Zugabe beträgt 60°C. Nach beendeter Zugabe wird auf 110°C
10 erhitzt. Man erhitzt über einen Zeitraum von 15 Stunden. Danach lässt man abkühlen. Der NCO-Wert der Lösung beträgt 36,1% (theoret. NCO-Wert für die Umsetzung zum tetrafunktionalen Acylharnstoff: 36,3%). Die Reaktionslösung wird einer Dünnschichtdestillation (Temperatur 130°C, Druck $1,5 \times 10^{-2}$ bar) unterworfen. Man erhält 334 g eines Produktes mit einer Farbzahl von 60 [Apha] und einer Viskosität von
15 3870 mPas (Ausbeute 23% bezogen auf Säure und Isocyanat). Der Anteil des monomeren Hexamethylen-diisocyanats beträgt ca. 0,1%.

Beispiel 2

20 Es werden 604,8 g Hexamethylen-diisocyanat, 11 mg Zinkacetat sowie jeweils 60 mg Ionol und Tinuvin 770 in einem 1 l Dreihalskolben vorgelegt. Zu dieser Mischung werden 21,92 g Adipinsäure und 9,41 g Azelainsäure hinzugegeben. Die Temperatur wird nach beendeter Zugabe auf 120°C eingestellt. Man erhitzt über einen Zeitraum von 12 Stunden. Danach lässt man abkühlen. Der NCO-Wert der Lösung beträgt 43,4% (theoret. NCO-Wert für die Umsetzung zum tetrafunktionalen Acylharnstoff: 43,5%). Die Reaktionslösung wird einer Dünnschichtdestillation unterworfen (Temperatur 130°C, Druck $1,5 \times 10^{-2}$ bar). Man erhält 143,4 g eines Produktes mit einer Farbzahl von 65 [Apha] und einer Viskosität von 2250 mPas (Ausbeute 23,2% bezogen auf Säure und Isocyanat). Der Anteil des monomeren Hexamethylen-
25 diisocyanats beträgt ca. 0,1%.

Beispiel 3

Es werden 75,68 g Cyclohexandicarbonsäure, 20,7 g Azelainsäure, 50 mg Zinkacetat sowie jeweils 260 mg Ionol und Tinuvin 770 in einem 2,5 l Dreihalskolben vorgelegt. Zu dieser Mischung werden 1663,2 g Hexamethylendiisocyanat hinzugegeben. Die Temperatur wird nach beendeter Zugabe auf 120°C eingestellt. Man erhitzt über einen Zeitraum von 12 Stunden. Danach lässt man abkühlen. Der NCO-Wert der Lösung beträgt 42,2% (theoret. NCO-Wert für die Umsetzung zum tetrafunktionalen Acylharnstoff: 42,01%). Die Reaktionslösung wird einer Dünnschichtdestillation unterworfen (Temperatur 130°C, Druck $1,5 \times 10^{-2}$ bar). Man erhält 400 g eines Produktes mit einer Farbzahl von 65 [Apha] und einer Viskosität von 7150 mPas (Ausbeute 22,7% bezogen auf Säure und Isocyanat). Das Produkt hat einen NCO-Gehalt von 24,7%. Der Anteil des monomeren Hexamethylendiisocyanats beträgt ca. 0,1%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, dass aliphatische Isocyanate der Formel (I)

5



in welcher

10

R für einen n-wertigen geradkettigen oder verzweigten oder cycloaliphatischen Rest mit 4 bis 30 C-Atomen, einen aromatischen Rest mit 6 bis 24 Ca-Atomen und

n für die Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht,

15

mit aliphatischen und/oder aromatischen Carbonsäuren in Gegenwart eines Metallsalzkatalysators im Temperaturbereich von 20 bis 220°C umgesetzt werden.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Salze der Elemente der 1., 2. und 3. Hauptgruppe sowie der 2. und 3. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie Lanthanoiden verwendet werden.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als aliphatische Isocyanate HDI, IPDI, TIN und/oder H₁₂MDI eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Isocyanate TDI, MDI oder 1,5-Diisocyanatonaphthalin eingesetzt werden.

30

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als aliphatische Carbonsäuren Essigsäure, Hexansäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandicarbonsäure und/oder Dodecandisäure verwendet werden.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Carbonsäure Phthalsäure verwendet wird.
7. Verwendung der gemäß Anspruch 1 bis 6 hergestellten Polyisocyanate als Polyisocyanatkomponente in Polyurethanslack- und Beschichtungssystemen.
- 10 8. Polyisocyanate hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1-7.
9. Verwendung der Polyisocyanate hergestellt gemäß Ansprüchen 1-7 zur Herstellung von Bindemitteln für Polyurethanlacke.

**Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten durch Umsetzung von Carbon-
säuren mit Isocyanaten, die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte und
deren Verwendung in Polyurethankunststoffen**

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acylharnstoff-, Amid- und/oder Anhydrid-Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten sowie Gemische hiervon, die so hergestellten Produkte sowie deren Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen, insbesondere als Vernetzer für Lackbindemittel mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen.